

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
this Office.

願 年 月 日

Date of Application:

1991年 2月 5日

願 番 号

Application Number:

平成 3年特許願第036773号

願 人

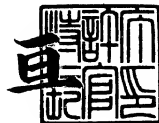
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

1991年12月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

深 沢



出証平 03-109563

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK91032

【提出日】 平成 3年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 植松 敏 殿

【国際特許分類】 B32B 7/00

【発明の名称】 撥水撥油防汚性被膜及びその製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

【氏名】 小川 一文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

【氏名】 曾我 眞守

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【郵便番号】 571

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代表者】 谷井 昭雄

【代理人】

【識別番号】 100095555

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号西天満ビル210号

【弁理士】

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【電話番号】 06-361-9334

【代理人】

【識別番号】 100076576

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号西天満ビル210号

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【電話番号】 06-361-9334

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003743

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油防汚性被膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光の波長未満の凸凹が形成された基体の表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成されている撥水撥油防汚性被膜。

【請求項2】 基体が、ガラス、セラミック、金属、プラスチックのいずれかを含む請求項1記載の撥水撥油防汚性被膜。

【請求項3】 基体表面に可視光の波長未満の凸凹を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有し、他の一端にフッ化炭素基を有するクロロシラン系界面活性剤を溶かした非水系有機溶媒中に、前記基体を浸漬し、前記活性剤よりなる化学吸着単分子膜を基体表面に形成する工程を含む撥水撥油防汚性被膜の製造方法。

【請求項4】 基体の表面に可視光の波長未満の凸凹を形成する工程と、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させて、前記物質を前記基体表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分なクロロシリル基を含む物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記基体上にシラノール基を含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有し、他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を基体上に化学吸着し、単分子吸着膜を累積する工程とを含む撥水撥油防汚性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、撥水撥油防汚性ガラス、セラミック、金属、プラスチック製品およびそれら製品の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

乗り物のウィンドーガラスやフロントガラス、光学レンズ、眼鏡用レンズ、建物の窓ガラス等のガラス製品、また衛生陶器、食器、花器、水槽等のセラミック製品、またサッシ、ドアなどの建材、建物の外壁等の金属製品、また家具やカバー用フィルム、化粧版、パネル等のプラスチック製品で代表されるガラス、セラミック、金属、プラスチック製品およびそれら製品などには、撥水撥油防汚性が従来から要求されている。

【0003】

従来、ガラス、セラミック、金属やプラスチック製品の汚れを防止するためには、表面をできるだけ滑らかにするしか方法がなかった。また、ガラス表面の曇を防止するには、親水性のポリマーをコートする方法が用いられているが、効果は一時的なものであった。また金属などにおいては、表面をフッ素樹脂などでコートする方法がある。この場合、フッ素樹脂は弗素エナメルを薄く塗布した後、焼き付け塗装することにより、コーティングする手段がとられる。またそのほかの樹脂コーティングにおいては、溶剤に溶解または懸濁させた塗料を塗布して溶剤を乾燥するとか、焼き付け硬化させる手段などが採られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記のフッ素樹脂をコートする方法では、表面が数十ミクロンオーダーの凸凹となるので、光沢が優れたものを得ることが困難であり、また基体との密着が悪く高耐久性のものが得られなかった。さらにコート厚みを薄くすることができなかった。また、ほかの樹脂コーティングも同様に密着強度が弱く、耐久性に問題があるという課題があった。これは基体との接着力が、物理吸着によることに起因する。

【0005】

本発明は、前記した従来技術を解決するため、光沢に優れ、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果の高い被膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の撥水撥油防汚性被膜は、可視光の波長未満の凸凹が形成された基体の表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成されているという構成を有する。

【0007】

前記構成においては、基体（基材）が、ガラス、セラミック、金属、プラスチックのいずれかを含むことが好ましい。

【0008】

本発明の第1番目の製造方法は、基体表面に可視光の波長未満の凸凹を形成する工程と、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、 X は官能基）を有し、他の一端にフッ化炭素基を有するクロロシラン系界面活性剤を溶かした非水系有機溶媒中に、前記基体を浸漬し、前記活性剤よりなる化学吸着単分子膜を基体表面に形成する工程を含むものである。

【0009】

次に本発明の第2番目の製造方法は、基体の表面に可視光の波長未満の凸凹を形成する工程と、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させて、前記物質を前記基体表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分なクロロシリル基を含む物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記基体上にシラノール基を含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、 X は官能基）を有し、他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を基体上に化学吸着し、単分子吸着膜を累積する工程とを含むものである。

【0010】

【作用】

前記本発明の構成によれば、可視光の波長未満の凸凹が形成された基体の表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成さ

れているので、光沢に優れ、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果の高い撥水撥油被膜を得ることができる。すなわち、シロキサン結合が基体（基材）側と化学結合し、表層にはフッ素基を含む部分が存在するという極薄の化学吸着単分子膜なので、光沢に優れ、防汚効果に優れたものとすることができる。

【0011】

また、基体（基材）が、ガラス、セラミック、金属、プラスチックのいずれかを含むという本発明の構成によれば、従来防汚効果を付与するのが困難であった物品に優れた防汚効果を付与できる。

【0012】

次に本発明の製造方法の作用を説明する。

【0013】

一般のガラス、セラミックや金属製品は、親水性であるため表面に水酸基を含む。そこで、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基）を有する直鎖状炭素鎖を含む分子、例えばフッ化炭素基及びクロロシラン基を含むクロロシラン系界面活性剤混ぜた非水系溶媒に接触させて前記製品表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて前記物質よりなる単分子膜を前記製品表面に析出させる、あるいはクロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記製品表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて前記物質を前記製品表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記製品表面に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去し、前記製品の基体表面にクロロシリル基を複数個含む物質よりなるシロキサン系単分子膜を形成し、表面に親水性の水酸基を付与する工程と、一端にクロロシラン基を有するフッ化直鎖状炭素鎖を含むシラン系界面活性剤を製品の基体表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とにより製品表面にフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を形成できる。このとき、化学吸着工程の前に基体表面に可視光の波長（約400nm）未満の凸凹を形成しておくことで、製品の光沢を損なうことなく表面の撥水撥油性を大幅に向上できる。

【0014】

なお、材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面をプラズマ処理して表面を酸化し親水性とすることで、同様の技術を用いることが可能となる。

【0015】

また、透光性ガラスの場合、表面のみに撥水撥油防汚性の単分子膜を形成し、内面に親水性水酸基を有する単分子膜を作成することで防曇性をも付与できる。

【0016】

本発明においては、予め基体表面に可視光の波長（400nm）未満（さらに好ましくは0.3～0.01ミクロン）の凸凹を形成して、さらにきわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜で製品表面を被うことで、製品本来の光沢を損なうことなく表面の撥水撥油防汚効果を高めることが可能となる。従って、撥水撥油防汚効果の高い高性能製品を提供することができる。

【0017】

【実施例】

以下に本発明に関する製品として、乗り物のウインドーガラスやフロントガラス、光学レンズ、眼鏡用レンズ、建物の窓ガラス等のガラス製品、また衛生陶器、食器、花器、水槽等のセラミック製品、またサッシ、ドアなどの建材、建物の外壁等の金属製品、また家具やカバー用フィルム、化粧版、プラスチックパネル等のプラスチック製品があるが、代表例としてガラス板およびアルミ板を取り上げ順に説明する。なお、以下%は重量%を示す。

【0018】

実施例1

まず、加工の終了したガラス板を用意し、有機溶媒で洗浄した後、表面をサンドブラスト処理して表面に0.1ミクロン程度凸凹を形成する（図1）。なお、ガラスなどの表面を粗面化する手段としては、この方法以外にフッ酸を用いた化学エッチング法やサンドペーパーによるラビング法が利用できる。また凸凹の粗さは、可視光の波長レベル未満であれば実質的に可視光はすべて透過するため問題はない。

【0019】

次に、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1重量%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン（トルエン、キシレン、ジシクロヘキシルでもよい）、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記ガラス板を2時間程度浸漬すると、ガラス板の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の SiCl 基と前記水酸基が反応し、脱塩酸反応が生じ、ガラス表面全面に亘り、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜2がガラス板の表面と化学結合した状態でおよそ15オングストロームの膜厚で形成できた（図2）。なお、単分子膜はきわめて強固に基材表面とシロキサン化学結合しているので全く剥離することがなかった。なお、ガラス板の材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面をプラズマ処理（300W、10分程度）して表面を酸化し親水性とすること、および吸着液をフレオン溶剤に換えることで同様の技術を用いることが可能であった。

【0020】

このガラス板を用い実使用を試みたが、処理しないものに比べて汚物の付着を大幅に低減できた、また、たとえ付着した場合にもブラシでこする程度で簡単に除去できた。このとき、傷は全く付かなかった。また、油脂分汚れでも除去は水洗のみで可能であった。また、水に対する濡れ性は蓮の葉並みであり、濡れ角度は約155度であった。

【0021】

実施例2

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ないアルミ板の場合、表面を電解エッチングしてして表面に0.2ミクロン程度凸凹を形成する。なお、この方法以外にフッ酸を用いた化学エッチング法やサンドペーパーによるラビング法が利用できる。またこの場合も凸凹の粗さは、可視光の波長レベル未満であれば実質的に可視光はすべて透過するため問題はない。また金属ならすべて同じように使用可

能であるが、材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面を荒した後、200W、10分程度プラズマ処理して表面を酸化し親水性とすることで、同様の技術を用いることが可能となる。

【0022】

次に、トリクロロシリル基を複数個含む物質（例えば、 SiCl_4 、または SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ n は整数）。特に、 SiCl_4 を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、アルミ板表面を均一に親水化する効果が大きい）を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、アルミ板表面11には親水性のOH基12が多少とも存在するので（図3）、表面で脱塩酸反応が生じトリクロロシリル基を複数個含む物質のクロロシラン単分子膜が形成される。

【0023】

例えば、トリクロロシリル基を複数個含む物質として SiCl_4 を用いれば、アルミ板11表面には少量の親水性のOH基が露出されているので、表面で脱塩酸反応が生じ、 $\text{Cl}_3\text{SiO}-$ や $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ の様に、分子が $\text{SiO}-$ 結合を介して表面に固定される。

【0024】

その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、アルミ板と反応していない SiCl_4 分子は除去され、アルミ板表面に $(\text{OH})_3\text{SiO}-$ や $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ 等のシロキサン単分子膜13が得られる（図4）。

【0025】

なお、このときできた単分子膜13はアルミ板とは $\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた単分子膜は表面にシラノール結合（ SiOH 結合）を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0026】

そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の

溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つ単分子膜の形成されたアルミ板を1時間程度浸漬すると、アルミ板表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜14が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態でアルミ板表面全面に亘りおよそ15オングストロームの膜厚で形成できた(図5)。なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、水に対する濡れ角度は155度であった。

【0027】

さらにまた、上記実施例では、フッ化炭素系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、フッ化炭素系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

【0028】

なお、第2の実施例において、アルミ板の代わりにガラス板を用い、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を化学吸着する際、防曇効果を付与するため親水性のままで残したい面(例えば内面)に有機溶媒不溶性の親水性被膜(例えば、ポリアルやブルランの水溶液を塗布し数ミクロン厚さのとする)を形成ししておくことで、吸着終了後前記親水性被膜を水洗除去して、図6に示したような表面が撥水撥油汚性単分子膜14で、内面が親水性の水酸基を有する単分子膜(シロキサン膜)13の透光ガラスが得られた。このガラスで防曇効果を確かめたが、親水性のままで残したガラス面は、水に対してきわめて濡れ易く全く曇ることがなかった。

【0029】

また、吸着用試薬の分子の長さを変えたもの2種を混合して(たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、と $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

、あるいは、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ と $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ の組合せで、組成を3:1~1:3とする)吸着すれば、部材表面を分子レベルで凸凹にする事が可能であり、撥水撥油性がさらに良くなり、防汚効果がさらに大きくなる。

【0030】

以上説明した通り本実施例によれば、ガラス板などの基材の表面に0.1ミクロン程度の凸凹を形成し、次に例えばフッ素を含むクロロシラン系界面活性剤を有機溶媒に希釈したものに浸漬すると、ガラス板の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、脱塩酸反応が生じ、フッ化炭素系単分子膜がシロキサン結合を介して基体表面に形成される。これにより、基材の表面に可視光の波長(400nm)未満の凸凹を形成し、ナノメータレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜をシロキサン結合を介して基体表面に形成され、基体本来の光沢を損なうことなく極めて撥水撥油防汚効果の高い膜を得ることができる。

【0031】

【発明の効果】

以上説明した通り本発明によれば、きわめて薄いナノメータレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を可視光の波長(400nm)未満の凸凹を形成して基体表面に形成するため、透光ガラス本来の光沢を損なうことがない。また、このフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性に優れており、製品表面の撥水撥油防汚効果を高めることが可能となる。また、きわめてガラス板表面を本願発明の方法で処理することにより、撥水撥油防曇防汚効果の高い高性能透光ガラスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に用いる表面を荒したガラス板の断面図。

【図2】 本発明の一実施例の単分子膜を形成したガラス板の表面を分子レベルまで拡大した断面概念図。

【図3】 本発明の第2の実施例を説明するためにアルミ板の表面を分子レベルまで拡大した処理前の断面工程概念図。

【図4】 同、シロキサン結合単分子膜の断面工程概念図。

【図5】 同、フッ素系単分子膜の断面工程概念図。

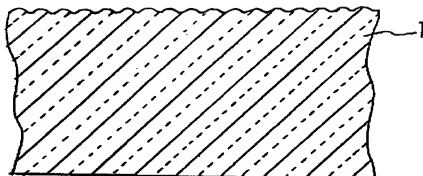
【図6】 本発明の別の実施例の表面が撥水撥油防汚性で内面が防曇性の透光ガラス板の表面を拡大した断面概念図。

【符号の説明】

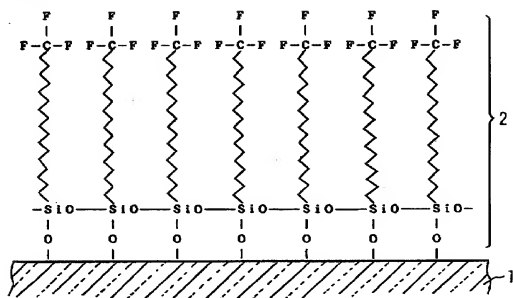
1…ガラス板、 2, 14…単分子膜、 12…水酸基、 13…シロキサン単分子膜、 15…水滴、 16…水膜。

【書類名】 図面

【図1】



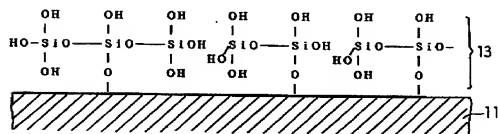
【图2】



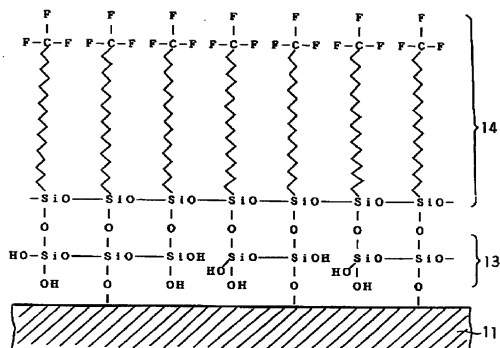
【图3】



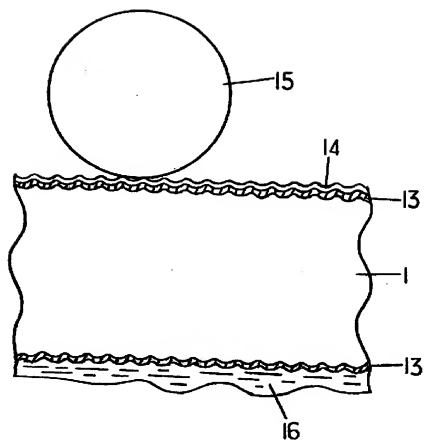
【图4】



【图5】



【图6】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 基材の表面に可視光の波長（400nm）未満の凸凹を形成し、ナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜をシロキサン結合を介して基体表面に形成することにより、基体本来の光沢を損なうことなく極めて撥水撥油防汚効果の高い膜を形成する。

【構成】 ガラス板の表面に0.1ミクロン程度の凸凹を形成し、次に例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ などの界面活性剤を有機溶媒に希釈したものに浸漬する。ガラス板の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、脱塩酸反応が生じ、フッ化炭素系単分子膜がシロキサン結合を介して基体表面に形成される。

【選択図】 図2

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095555

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】

池内 寛幸

【代理人】

申請人

【識別番号】

100076576

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】

佐藤 公博

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社